

12

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 7 日
Date of Application:

REC'D 26 SEP 2003

WIPO PCT

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 2 9 3 8 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 2 9 3 8 5]

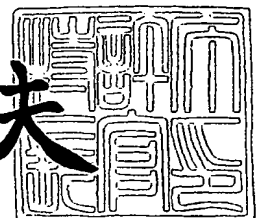
出 願 人 旭化成株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1020330

【提出日】 平成14年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 68/00

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株式会社内

 【氏名】 三宅 信寿

【特許出願人】

 【識別番号】 000000033

 【氏名又は名称】 旭化成株式会社

 【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011187

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭酸エステルの製造方法

【特許請求の範囲】

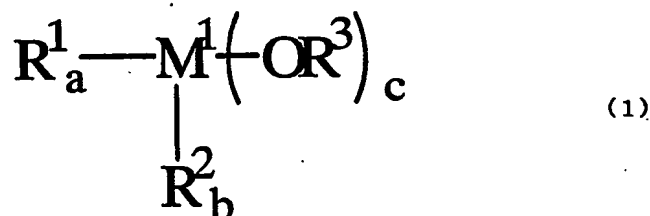
【請求項1】 アルコール、金属化合物および二酸化炭素を反応させて炭酸エステルを製造する方法において、下記（１）から（３）の工程を含むことを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

工程（１）：化学式（１）および（２）から選ばれる少なくとも１種を含む金属化合物、アルコールおよび二酸化炭素を反応させて炭酸エステルを製造する工程。

工程（２）：工程（１）で得られた反応液から金属化合物を除去する工程。

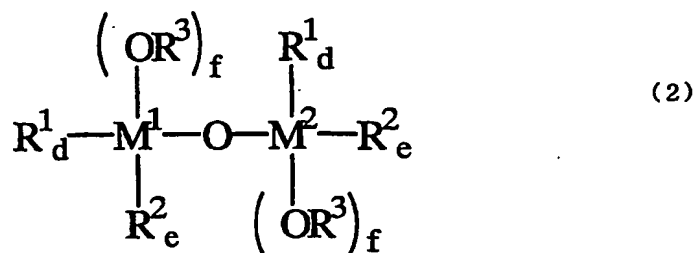
工程（３）：工程（２）で得られた反応液から炭酸エステルを分離する工程。

【化１】



（式中、 M^1 は、ケイ素を除く周期律表第４族または第１４族の金属原子を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ、アルキル基、アラルキル基またはアリール基であって、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。 a および b は、０から２の整数であって、 $a + b$ は、０または２、 c は、２または４であって、 $a + b + c$ は、４である。）

【化2】



(式中、 M^1 、 R^1 、 R^2 および R^3 は、化学式(1)と同じであり、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。 M^2 は、ケイ素を除く周期律表第4族または第14族の金属原子を示し、 M^1 および M^2 は同一であっても、異なってもよい。 d および e は、0から2の整数であって、 $d+e$ は、0または2、 f は、1または3であって、 $d+e+f$ は、3である。)

【請求項2】 ケイ素を除く周期律表第4族または第14族の金属原子がスズであることを特徴とする請求項1記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項3】 金属化合物を除去する工程が、工程(1)で得られた反応液に水を加えておこなうことを特徴とする請求項1記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項4】 反応液に水を加える際の水の量が、反応生成物中に含まれる金属原子の量に対して、化学量論比で0.01～10000であることを特徴とする請求項3記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項5】 反応液に水を加える際の反応液温度が $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項3または4記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項6】 金属化合物を除去する工程が、水を加えた後に濾過することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項7】 工程(3)において、炭酸エステルを反応液から分離する工程が、濾過、蒸留および抽出から選ばれる少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項8】 工程(1)において、脱水剤を共存させることを特徴とする請求項1記載の炭酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二酸化炭素を用いた炭酸エステルの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

炭酸エステルは、オクタン価向上のためのガソリン添加剤、排ガス中のパーティクルを減少させるためのディーゼル燃料用添加剤等の添加剤として使われるほか、ポリカーボネート、ウレタン、医薬・農薬等の有機化合物を合成する際のアルキル化剤、カルボニル化剤、溶剤等に有用な化合物である。

従来の炭酸エステルの製造方法としては、ホスゲンをカルボニルソースとしてアルコールと反応させる方法が挙げられるが、この方法では、極めて有害で腐食性の高いホスゲンを用いるため、その輸送や貯蔵等の取り扱いに細心の注意が必要であり、製造設備の維持管理、安全性の確保のため多大なコストがかかっていた。更に、この方法では、腐食性の高い塩酸を大量に発生することから、廃棄物処理等の問題もあった。

【0003】

また一酸化炭素をカルボニルソースとしてアルコールおよび酸素と反応させる酸化カルボニル化法も知られているが、この方法でも、極めて有害な一酸化炭素を高圧で用いるために、製造設備の維持管理および安全性の確保のため多大なコストがかかっていた。更に、一酸化炭素が酸化して二酸化炭素を生成する等の副反応が起こる欠点があった。このため、より安全な炭酸エステルを製造する方法の開発が望まれていた。

【0004】

二酸化炭素をカルボニルソースとしてアルコールと反応させる方法は理想的プロセスといえる。二酸化炭素をカーボネートソースとして用いる場合の触媒として、金属アルコキシドが代表的であり、その方法は多数提案されている [Collect. Czech. Chem. Commun. Vol. 60, 687-692 (1995)]、(特開平11-35521号公報)、(独国特許第4310109、特開2001-31629号公報)。金属アルコキシドを含んだ反応液

から、炭酸エステルを分離する方法に関して、炭酸ジメチルの蒸留分離について記載した例はある。金属アルコキシドを触媒として用いた場合には、蒸留分離の際に逆反応が起こり、生成した炭酸エステルを反応液から容易には蒸留分離できないことが知られており（日本化学会誌 No. 10, 1789-1794 (1975)）、殊に、高い沸点の炭酸エステルを金属アルコキシドを含んだ反応液から高い収率で分離する方法は知られていない。

【0005】

以上のように、金属アルコキシドとアルコールと二酸化炭素を用いる炭酸エステルの合成において、反応液から炭酸エステルを容易に分離して、炭酸エステルを製造する方法は、知られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アルコール、金属化合物および二酸化炭素の反応によって生成した炭酸エステルを、高い回収率で反応液から分離して炭酸エステルを製造する方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記の課題を解決するために鋭意検討した結果、金属酸化物、アルコールおよび二酸化炭素と反応させて炭酸エステルを得た反応液から、水を加える方法などを用いて金属化合物を除去することにより、容易に炭酸エステルを分離できることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

(1) アルコール、金属化合物および二酸化炭素を反応させて炭酸エステルを製造する方法において、下記(1)から(3)の工程を含むことを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

工程(1): 化学式(1)および(2)から選ばれる少なくとも1種を含む金属化合物、アルコールおよび二酸化炭素を反応させて炭酸エステルを製造する工程

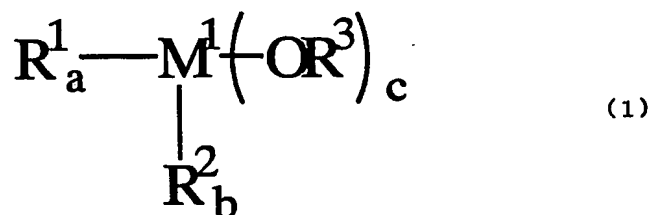
。

工程(2): 工程(1)で得られた反応液から金属化合物を除去する工程。

工程(3): 工程(2)で得られた反応液から炭酸エステルを分離する工程。

【0009】

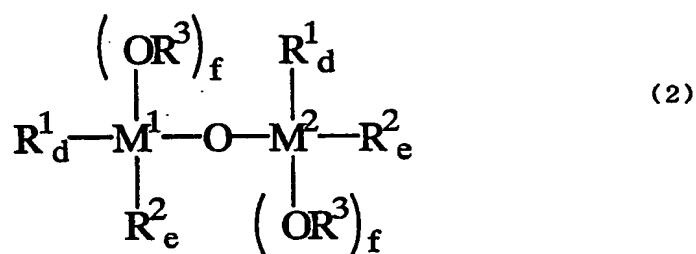
【化3】



(式中、 M^1 は、ケイ素を除く周期律表第4族または第14族の金属原子を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ、アルキル基、アラルキル基またはアリール基であって、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。 a および b は、0から2の整数であって、 $a+b$ は、0または2、 c は、2または4であって、 $a+b+c$ は、4である。)

【0010】

【化4】



(式中、 M^1 、 R^1 、 R^2 および R^3 は、化学式(1)と同じであり、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。 M^2 は、ケイ素を除く周期律表第4族または第14族の金属原子を示し、 M^1 および M^2 は同一であっても、異なってもよい。 d および e は、0から2の整数であって、 $d+e$ は、0または2、 f は、1または3であって、 $d+e+f$ は、3である。)

【0011】

(2) ケイ素を除く周期律表第4族または第14族の金属原子がスズであることを特徴とする(1)に記載の炭酸エステルの製造方法。

(3) 金属化合物を除去する工程が、工程(1)で得られた反応液に水を加えておこなうことを特徴とする(1)に記載の炭酸エステルの製造方法。

(4) 反応液に水を加える際の水の量が、反応生成物中に含まれる金属原子の量に対して、化学量論比で0.01～10000であることを特徴とする(3)に記載の炭酸エステルの製造方法。

(5) 反応液に水を加える際の反応液温度が-20～100℃であることを特徴とする(3)または(4)に記載の炭酸エステルの製造方法。

(6) 金属化合物を除去する工程が、水を加えた後に濾過することを特徴とする(1)～(5)のいずれか1つに記載の炭酸エステルの製造方法。

(7) 工程(3)において、炭酸エステルを反応液から分離する工程が、濾過、蒸留および抽出から選ばれる少なくとも一つを含むことを特徴とする(1)に記載の炭酸エステルの製造方法。

(8) 工程(1)において、脱水剤を共存させることを特徴とする(1)に記載の炭酸エステルの製造方法。

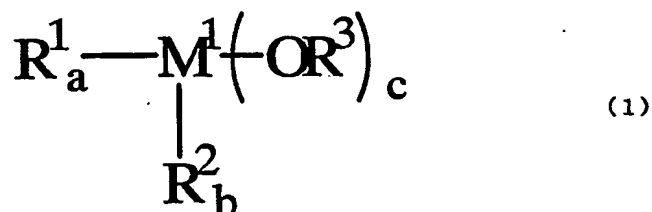
【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる金属化合物は、化学式(1)および化学式(2)であらわされる金属化合物から選ばれる少なくとも1種を含む。

【0013】

【化5】

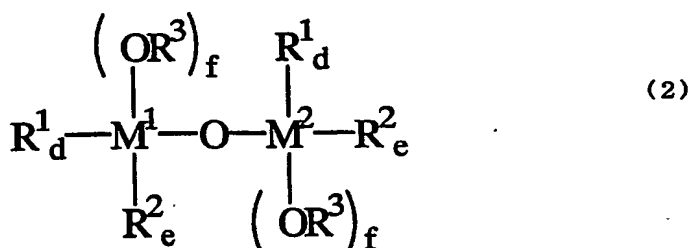


(式中、M¹は、ケイ素を除く周期律表第4族または第14族の金属原子を示し

、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ、アルキル基、アラルキル基またはアリール基であって、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。 a および b は、0から2の整数であって、 $a+b$ は、0または2、 c は、2または4であって、 $a+b+c$ は、4である。)

【0014】

【化6】



(式中、 M^1 、 R^1 、 R^2 および R^3 は、化学式(1)と同じであり、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。 M^2 は、ケイ素を除く周期律表第4族または第14族の金属原子を示し、 M^1 および M^2 は、同一であっても、異なってもよい。 d および e は、0から2の整数であって、 $d+e$ は、0または2、 f は、1または3であって、 $d+e+f$ は、3である。)

【0015】

本発明において、ケイ素を除く周期律表第4族または第14族の金属原子を用いるが、中でも、チタン、スズおよびジルコニアが好ましく、アルコールへの溶解性を考慮するとスズがより好ましい。

R^1 、 R^2 および R^3 は、アルキル基、アラルキル基またはアリール基であって、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、 i s o -プロピル、 n -ブチル、2-ブテニル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル等の、分岐をもってもよい炭素数1~12の、直鎖状、鎖状または環状の、飽和または不飽和のアルキル基、ベンジル、フェネチル等のアラルキル基、フェニル、ナフチル等のアリール基を挙げることができる。もちろん、以上に記した炭素数以上のものも使用することができるが、流動性が低下する傾向がある。

【0016】

化学式(1)で示される金属化合物の例としては、テトラメトキシスズ、テトラエトキシスズ、テトラプロピルオキシスズ、テトラブトキシスズ、テトラペンチルオキシスズ、テトラヘキシルオキシスズ、ジメトキシジエトキシスズ、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロピルオキシチタン、テトライソプロピルオキシチタン、ジ-n-ブチルスズジメトキシド、ジ-n-ブチルスズジエトキシド、ジ-n-ブチルスズジプロポキシド、ジ-n-ブチルスズジブトキシド、ジ-n-ブチルスズジペンチルオキシド、ジ-n-ブチルスズジヘキシルオキシド、ジ-n-ブチルスズジフェノキシド、ジ-n-ブチルスズジシクロヘキシルオキシド、ジ-n-ブチルスズジプロペニルオキシド、ジ-n-ブチルスズジベンジルオキシド、ジ-t-ブチルスズジメトキシド、ジ-t-ブチルスズジエトキシド、ジ-t-ブチルスズジプロポキシド、ジ-t-ブチルスズジブトキシド、ジ-t-ブチルスズジペンチルオキシド、ジ-t-ブチルスズジヘキシルオキシド、ジ-t-ブチルスズジフェノキシド、ジ-t-ブチルスズジシクロヘキシルオキシド、ジ-t-ブチルスズジプロペニルオキシド、ジ-n-ブチルスズジベンジルオキシド、ジフェニルスズジメトキシド、ジフェニルスズジエトキシド、ジフェニルスズジプロポキシド、ジフェニルスズジブトキシド、ジフェニルスズジペンチルオキシド、ジフェニルスズジヘキシルオキシド、ジフェニルスズジフェノキシド、ジフェニルスズジシクロヘキシルオキシド、ジフェニルスズジプロペニルオキシド、ジフェニルスズジベンジルオキシド等が挙げられる。

【0017】

化学式(2)で示される金属化合物の例としては、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジメトキシジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジエトキシジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジブトキシジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジプロポキシジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラブ

チル-1, 3-ジ-ペンチルオキシ-ジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-ヘキシルオキシ-ジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-シクロヘキシルオキシ-ジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-ベンジルオキシ-ジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-メトキシ-ジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-エトキシ-ジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-ブトキシ-ジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-プロポキシ-ジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-ペンチルオキシ-ジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-ヘキシルオキシ-ジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-シクロヘキシルオキシ-ジースタンオキサンのようなアルコキシジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-フェノキシ-ジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-フェノキシ-ジースタンオキサンのようなアリールオキシジースタンオキサンが挙げられ、いずれの場合でも良好に炭酸エステルを得ることができる。勿論、これらを単独で用いてもよいし、2種類以上併用してもよいし、他の成分を加えてもよい。

【0018】

本発明の工程(1)で用いられるアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘキセノール、シクロプロパノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキセノール等の、分岐をもってもよい炭素数1~12の、直鎖状、鎖状または環状の、飽和または不飽和のアルキルアルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等のアラルキルアルコールが挙げられる。また多価アルコールも使用できる。多価アルコールの例としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、シクロヘキサングリコール、シクロペンタングリコール等の分岐をもってもよい、炭素数2~12の、直鎖状、鎖状または環状の、飽和または不飽和の多価アルキルアルコール等が挙げられる。これらの中

でも、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、2-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘキセノール等の1級または2級アルキル1価アルコールが好ましい。

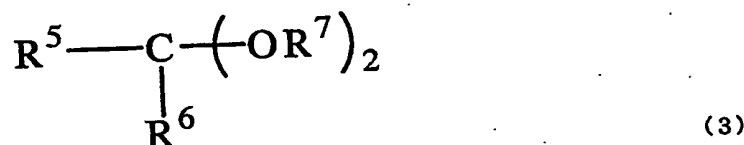
【0019】

工程(1)において、他の成分が共存していてもよい。有効に用いられる他の成分としては、反応系内で脱水剤として機能する成分が挙げられる。脱水剤として、公知の有機脱水剤を使用することができる。脱水剤の例としては、アセタール化合物、オルト酢酸トリメチル等のオルトエステル等が挙げられる。

本発明で用いることのできるアセタール化合物は、化学式(3)で表されるものである。

【0020】

【化7】



(式中、R⁵およびR⁶は、それぞれ、アルキル基、アラルキル基、アリール基またはジアルキルアミノ基、R⁷は、アルキル基またはアラルキル基、R⁵、R⁶およびR⁷は、同一であっても、それぞれ異なってもよい。)

【0021】

化学式(3)中、R⁵、R⁶およびR⁷で表される基は、好ましくはアルキル基、より好ましくは炭素数1~4のアルキル基である。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、i s o-ブチルなどがあげられる。R⁵、R⁶およびR⁷で表されるアラルキル基は、好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数6~12のアラルキル基であり、例えば、ベンジル、フェネチルなどがあげられる。R⁵、R⁶で表されるアリール基は、好ましくは6~14、より好ましくは6~10のアリール基であり、例えば、フェニル、トリル、アニシル、ナフチルなどがあげられる。R⁵およびR⁶で表されるジアルキルアミノ基は、好まし

くは低級アルキル基で置換されたジアルキルアミノ基であり、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などがあげられる。

【0022】

このようなアセタール化合物として、具体的には、ベンズアルデヒドジメチルアセタール、アセトアルデヒドジメチルアセタール、ホルムアルデヒドジメチルアセタール、アセトンジメチルアセタール、アセトンジエチルアセタール、アセトンジブチルアセタール、アセトンジベンジルアセタール、ジエチルケトンジメチルアセタール、メチルイソブチルケトンジブチルアセタール、ベンゾフェノンジメチルアセタール、ベンジルフェニルケトンジメチルアセタール、シクロヘキサノンジメチルアセタール、アセトフェノンジメチルアセタール、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、4, 4-ジメトキシ-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン、ジメチルアセトアミドジメチルアセタール、ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、ジメチルホルムアミドジエチルアセタールジメチルホルムアミドジベンジルアセタールなどがあげられる。

【0023】

工程(1)でアセタール化合物を用いる場合は、工程(1)で使用されるアルコールに相当するアセタール基を使用すれば、対称な炭酸エステルを得ることができるため好ましい。オルトエステルの場合も同様に、工程(1)で使用するアルコールに相当するオルトエステル基を有することが好ましい。すなわち、メタノールを使用する場合には、アセタール化合物として、アセトンジメチルアセタール、エタノールの場合には、アセトンジエチルアセタールを使用することが好ましい。オルトエステルを使用する際に、メタノールを使用する場合には、オルト酢酸トリメチル、エタノールの場合にはオルト酢酸トリエチルを使用することが好ましい。アセタール化合物とオルトエステルを同時に使用してもよい。アセタール化合物の量は、金属化合物の金属原子の量に対して、化学量論量で0.1～10000の範囲で添加することができる。

【0024】

アセタール化合物やオルトエステルを使用する場合、工程(1)の反応圧力は、常圧以上であれば制限はないが、アセタール化合物やオルトエステルからの副

生成物の抑制のため、常圧～80 MPaの範囲が好ましい。反応温度には制約はないが、通常、室温（約20℃）～300℃、好ましくは80～200℃である。反応時間は、使用する有機脱水剤の種類、反応温度および圧力、アルコールを使用する場合にはアルコールの種類によって異なるが、通常、1～200時間である。

【0025】

この他、ジシクロヘキシルカルボジイミドのような有機脱水剤も使用できる。脱水剤成分として、モレキュラーシーブ等の固体脱水剤を使用してもよい。固体脱水剤を用いる場合には、工程（2）を実施する前に固体脱水剤を除去してもよい。

工程（1）で使用するアルコールの量は、工程（1）で使用する金属化合物の金属原子の量に対して、化学量論量で0.1～100000であることが好ましく、より好ましくは、金属化合物の金属原子の量に対して、化学量論量で1～10000の範囲である。

【0026】

本発明者の研究結果によると、工程（1）で使用する金属化合物が金属アルコキシドの場合には、金属化合物と二酸化炭素から炭酸エステルが得られるので、アルコールを使用しても使用しなくてもよいが、工程（1）で使用する金属化合物が金属アリアルオキシドの場合には、炭酸アリアルエステルは得られないので、アルコールを添加する。金属アルコキシドを使用した場合、アルコールを加えておこなった場合の方が高い収率で炭酸エステルを得ることができる場合がある。これは、工程（1）でおこなう反応の逆反応が存在するためであって、アルコールを加えることによって、逆反応を抑制できるからである。アルコールに含まれる水分は、得られる炭酸エステルの収量を悪化させるため、反応液中のアルコール中に含まれる水分が、金属化合物の金属原子の量に対して、化学量論量で、好ましくは0.1以下、より好ましくは0.01以下である。

【0027】

工程（1）の反応温度は、通常、室温（20℃）～300℃で実施できる。反応をはやく完結させる場合には、好ましくは80～200℃で10分から500

時間の範囲でおこなう。

二酸化炭素は、工程（１）で使用する金属化合物に対して、室温（２０℃）であれば、化学量論量で充分であるが、室温（２０℃）以上で反応させる場合には、アルコールへの二酸化炭素の溶解度が制限されるため、反応が遅くなる場合がある。したがって、通常、常圧～２００ＭＰａ、好ましくは常圧～１００ＭＰａとなるように、必要であれば二酸化炭素を充填しながら反応をおこなう。このとき、二酸化炭素の充填は断続的に充填しても、連続的に充填してもよい。

【００２８】

反応液を分析し、所望の炭酸エステルが得られれば工程（２）を終了し、例えば、金属化合物の金属原子の量に対して、化学量論率で１０％以上の炭酸エステルが得られれば、常圧に戻して反応液を取り出してもよいし、反応液をリアクターから直接抜き出してもよい。

本発明の工程（２）は、上記の反応液に水を加えるなどの方法で金属化合物を除去する工程である。工程（１）の反応液に水を加えれば、反応液に溶解している金属化合物を固体として沈殿させることができ、工程（１）で使用するアルコールが１価アルコールの場合、エチレングリコールなどの多価アルコールを加えて反応させると、反応液に溶解している金属化合物を固体として沈殿させることもできる。水を加える場合、水はいかなる水であってもよいが、好ましくは蒸留水または脱イオン水を用いる。水のみを用いてもよいが、水と溶媒を用いる場合は、炭酸エステルと反応しない溶媒を用いる。

【００２９】

工程（１）で使用したアルコールに水を溶解して使用すると、溶媒の分離が煩雑でなくなることから好ましい。いずれの場合も、金属化合物を固体として反応液から相分離させる。金属化合物を固形分としたあと、液相部分と固形分の分離は公知の方法を使用できる。例えば、濾過によって分離する方法が簡便で好ましい。液相部分を分離して工程（３）を実施する。固形分の部分は、特願平２００２－０７６４１７号に記載の方法を使用して、ヒドロキシル化合物と反応させて、その際に発生する水を蒸留などの方法で除去することにより金属化合物を再生することができる。

【0030】

本発明で使用する金属化合物は、工程（１）を実施している場合、ほとんどが反応液に溶解状態にあり、反応終了後も一部は溶解している。本発明の工程（２）を実施しないで、反応液を加熱して炭酸エステルの加熱蒸留分離を試みた場合、多くの場合逆反応が進行して、せっかく得られた炭酸エステルの全部またはその一部が失われる。炭酸エステル製造後の金属化合物の構造は特定されていないが、反応終了後に残存する金属化合物とともに、蒸留時に、逆反応を触媒することが確認されている。

【0031】

工程（１）でメタノール等の沸点の低いアルコールを使用した場合には、生成する炭酸ジメチルとメタノールが最低共沸となって、加熱蒸留をおこなっても、得られた炭酸ジメチルが高い回収率で反応液から蒸留分離できる場合もあるが、沸点が100℃を越える炭酸エステルの場合は、炭酸エステルが消失するという問題があり、従来は、蒸留分離が難しかった。

本発明者は、驚くべきことに、工程（１）終了後の反応液に水を添加するなどして、金属化合物を反応液から除去することができること、金属化合物を除いた系を蒸留分離すると、工程（１）で得られた炭酸エステルが高い回収率で反応液から分離されることを見いだした。金属化合物は、炭酸エステルの加水分解触媒としても知られており、水と炭酸エステルと金属化合物を共存させた後に炭酸エステルを分離できることは、これまでに予想し得なかった結果であり、しかも、本発明は炭酸エステルの沸点によらず使用できるのである。

【0032】

工程（２）を実施する場合の温度は、工程（１）で使用したアルコールの融点から100℃の範囲でおこなうことができる。水を添加して工程（２）を実施する場合には、添加する水が反応液中で固化しない温度（例えば、-20℃）から100℃の範囲で水を添加することができ、好ましくは10～80℃、炭酸エステルの加水分解量をきわめて少なくする場合には10～50℃の範囲がより好ましい。

工程（２）の圧力は、温度が上記範囲内であれば加圧状態であっても、二酸化

炭素をパージして常圧に戻して実施してもよい。

【0033】

工程(2)の実施形態は限定されるものではないが、水を添加する場合には、添加する水が反応液に均一にいきわたるように十分攪拌することが好ましい。十分攪拌することにより、通常、反応液は白い固形物を含むスラリー状態となる。

本発明の工程(3)は、工程(2)の反応液から炭酸エステルを分離する工程である。工程(3)は、一般の溶媒抽出方法や蒸留によっておこなうことができる。この際に用いられる抽出溶媒は、炭酸エステルと反応しない溶媒であり、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロメチレン等のハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族、エーテル、アニソール等のエーテルが好ましく使用できる。蒸留方法として、一般に知られている常圧による蒸留方法、減圧蒸留、加圧蒸留方法を使用できる。蒸留は、温度がマイナス20℃から炭酸エステルの沸点の間で実施でき、好ましくはマイナス20℃からアルコールの沸点の間である。この際、他の溶媒を加えて蒸留したり、抽出蒸留してもよい。

【0034】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

本発明で用いられる評価法等は以下のとおりである。

【0035】

<分析方法>

1) 炭酸エステルのガスクロマトグラフィー分析法

装置: (株)島津製作所製 GC-2010システム

(1) 分析サンプル溶液の作成。

反応溶液を約0.06g計り取り、脱水されたジメチルホルムアミドまたはアセトニトリルを約2.5ml加える。さらに内部標準としてジフェニルエーテル約0.06gを加えて、ガスクロマトグラフィー分析サンプル溶液とする。

(2) ガスクロマトグラフィー分析条件。

カラム: DB-1 (J & W Scientific)

液相: 100%ジメチルポリシロキサン

長さ: 30m

内径: 0.25mm

フィルム厚さ: 1 μ m

カラム温度: 50 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/minで昇温) 300 $^{\circ}$ C

インジェクション温度: 300 $^{\circ}$ C

検出器温度: 300 $^{\circ}$ C

検出法: FID

(3) 定量分析法

各標準物質の標準サンプルの分析により作成した検量線を基に、分析サンプル溶液の定量分析を実施する。

【0036】

2) 炭酸エステルの収率計算方法

金属化合物のモル数に対する、得られた炭酸エステルのモル数の比を収率として計算する。

【0037】

【実施例1】

(1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-ヘキシルオキシ-ジステタンオキサンの合成)

200mlオートクレーブ(東洋高圧社製)に、ジブチル酸化スズ(Aldrich社製)24.9g(100mmol)およびヘキサノール(Aldrich社製 脱水グレード)51.1g(500mmol)を入れて蓋をした。オートクレーブ内を窒素置換した後、攪拌を開始し、160 $^{\circ}$ Cまで加熱した。約30分後、オートクレーブのパージラインを開け、オートクレーブのボトムから窒素を少量流しながら、水およびヘキサノールをパージラインから2時間かけて留去した。留出分がほとんどなくなった後、オートクレーブを約30 $^{\circ}$ Cまで冷却した。

。

【0038】

このオートクレーブ内の粘稠な液をNMR分析して（得られた液体を約1g、テトラメチルスズ約0.4gを秤量し、重クロロホルムで希釈して日本電子（株）社製JNM-A400 FTNMRシステム（400MHz）で ^{119}Sn 分析する。）、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-ヘキシルオキシージースタンオキサンが約47mmol、ジブチルスズジヘキシルオキシドが約6mmol含まれていることを確認した。

【0039】

工程（1）：1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-ヘキシルオキシージースタンオキサンおよびジブチルスズジヘキシルオキシドの混合物とヘキサノールから炭酸ジヘキシルを得る。

上記で得た1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-ヘキシルオキシージースタンオキサンおよびジブチルスズジヘキシルオキシドの混合物の入った200mlオートクレーブに、ヘキサノール（Aldrich社製、脱水グレード）61.5g（602mmol）を加えて蓋をした。SUSチューブとバルブを介してオートクレーブに接続された二酸化炭素のボンベの2次圧を5MPaに設定した後、バルブを開け、オートクレーブへ二酸化炭素導入した。10分間攪拌した後、バルブを閉め、オートクレーブを攪拌したまま、温度を170℃まで昇温した。この状態のまま6時間反応させ、その後、約30℃まで冷却し、パージラインから二酸化炭素を静かにパージして常圧に戻したところ、透明な反応液が得られた。炭酸ジヘキシルの収率は24%であった。

【0040】

工程（2）：工程（1）で得る反応液に1%の水を含んだヘキサノールを加えて固形分を濾過する。

工程（1）終了後、1%の水を含んだヘキサノールを約10g調整して、オートクレーブに静かに注入した。約30分攪拌した後、攪拌を止め、オートクレーブをあけて白色のスラリー液を得た。この白色スラリーをメンブレンフィルター（ADVANTEC社製）で濾過し、白色固形物をヘキサノール20mlで2回洗浄した。

【0041】

工程(3): 炭酸ジヘキシルを蒸留する。

工程(2) で得られた濾液を 1 L なす形フラスコに移し、加熱蒸留した。ヘキサノールと炭酸ジヘキシルを蒸留し、炭酸ジヘキシルを収率 23% で得た。

【0042】

【実施例 2】

工程(1): ジブチルスズジメトキシドとアルコールから炭酸エステルを得る

。ジブチルスズジメトキシド (Aldrich 社製) 1.48 g (5 mmol)、ブタノール (和光純薬社製、脱水グレード) 2.22 g (30 mmol)、エタノール (和光純薬社製 脱水グレード) 1.38 g (30 mmol) および振とう攪拌のための SUS 製のボールを、バルブを装着した 10 ml の高圧リアクター (Thardisigns 社製) に入れた。リアクターをドライアイスエタノールで冷却し、SUS 配管とバルブを通して、減圧弁で約 2 MPa とした高純度二酸化炭素をボンベから静かに二酸化炭素を約 2.0 g 注入した。リアクターを 150℃ オイルバスに浸漬して 22 時間振とうさせた。振とう後、リアクターを約 20℃ に冷却し、過剰の二酸化炭素をパージして常圧に戻し、透明液状の反応液を得た。この液中に、炭酸エチルブチルを収率 44%、炭酸ジブチルを収率 6%、炭酸ジエチルを収率 6% で得た。

工程(2): 工程(1) で得られた反応液に水を加えて固形分を濾過する。

この透明液状の反応液に、水を 0.5 ml 加えた後、リアクターを室温 (約 20℃) で約 5 分間振とうした。リアクターを開け、白色スラリーの反応液を得た。この白色スラリーをメンブレンフィルター (ADVANTEC 社製) で濾過し、白色固形物をメタノール 2 ml で 2 回洗浄した。

工程(3): 炭酸エステルを蒸留する。

工程(2) で得た濾液を 50 ml なす形フラスコを用いて加熱蒸留をおこなった。メタノール、エタノール、ブタノールおよび炭酸エステルを蒸留した。炭酸エステルの収率は、ジブチルスズジメトキシドに対して、炭酸エチルブチルが収率 42%、炭酸ジブチルが収率は 5%、炭酸ジエチルが収率 6% であった。

【0043】

【実施例3】

工程(1): ジブチルスズジブトキシドとブタノールから炭酸ジブチルを得る

。ジブチルスズジブトキシド(アヅマックス社製) 1.90 g (5 mmol)、ブタノール(和光純薬社製、脱水グレード) 2.22 g (30 mmol) および振とう攪拌のためのSUS製のボールを、バルブを装着した10 mlの高圧リアクター(Thardisigns社製)に入れた。リアクターをドライアイス-エタノールで冷却し、SUS配管とバルブを通して、減圧弁で約2 MPaとした高純度二酸化炭素をボンベから静かに約2.5 g注入した。リアクターを160℃オイルバスに浸漬して15時間振とうさせた。振とう後、リアクターを約20℃に冷却したのち、過剰の二酸化炭素をパージして常圧に戻し、透明液状の反応液を得た。この液中に、炭酸ジブチルを収率11%で得た。

工程(2): 工程(1)で得られた反応液に水を加えて固形分を濾過する。

【0044】

この透明液状の反応液に1重量%の水を含むブタノールを2 ml加えた後、リアクターを室温(約20℃)で約30分間振とうし、リアクターを開けて白色スラリー状の液を得た。この白色スラリーをメンブレンフィルター(ADVANTEC社製)で濾過し、白色固形物をブタノール2 mlで2回洗浄した。

工程(3): 炭酸ジブチルを蒸留する。

工程(2)で得られた濾液を50 mlなす形フラスコを用いて加熱蒸留をおこなった。ブタノールと炭酸ジブチルを蒸留し、炭酸ジブチルを、ジブチルスズジブトキシドに対して収率10%で得た。

【0045】**【実施例4】**

工程(1): アセタール(脱水剤)共存下、ジブチルスズジメトキシドとメタノールから炭酸ジメチルを得る。

ジブチルスズジメトキシド(Aldrich社製) 1.48 g (5 mmol)、メタノール(和光純薬社製、脱水グレード) 0.32 g (10 mmol)、ジメトキシプロパン(Aldrich社製) 3.12 g (30 mmol) および振

とう攪拌のためのSUS製のボールを、バルブを装着した10mlの高圧リアクター (Thardisigns社製) に入れた。リアクターをドライアイスエタノールで冷却し、SUS配管とバルブを通して、減圧弁で約2MPaとした高純度二酸化炭素をボンベから静かに約2.0g注入した。リアクターを180℃オイルバスに浸漬して20時間振とうさせた。振とう後、リアクターを約20℃に冷却し、過剰の二酸化炭素をパージして常圧に戻し、反応液を得た。この液中の炭酸ジメチルの収率は58%であった。

工程(2): 工程(1)で得られる反応液に水を含んだメタノールを加えて固形分を濾過する。

【0046】

この透明液状の反応液に10重量%の水を含むメタノールを2ml加えた後、リアクターを室温(約20℃)で約5分間振とうした後、リアクターを開け白色スラリーを得た。この白色スラリーを桐山ロートで濾過し(ろ紙No. 5A)、白色固形物をメタノール2mlで2回洗浄した。

工程(3): 炭酸ジメチルを蒸留する。

工程(2)で得られる濾液を50mlなす形フラスコを用いて加熱蒸留をおこなった。メタノールと炭酸ジメチルを蒸留し、炭酸ジメチルを、ジブチルスズジメトキシドに対して収率57%で得た。

(炭酸ジメチルの単離)

工程(3)で蒸留されたメタノールと炭酸ジメチルの混合物を50mlの水にわけ、分液ロートを使用して有機層と水層を分離した。有機層は炭酸ジメチルであり、炭酸ジメチルの収率は50%であった。

【0047】

【比較例1】

実施例1で工程(2)をおこなわず、工程(3)をおこなう。

(実施例1)と同様に工程(1)までをおこなって、炭酸ジヘキシルを収率25%で得た。

工程(3): 反応液から直接炭酸ジヘキシルを蒸留する。

工程(1)終了後、オートクレーブ内を窒素置換し、オートクレーブを156

℃まで昇温した。オートクレーブボトムから窒素を少量流しながら、攪拌下、バージラインから約3時間かけて蒸留した。ヘキサノールを約37g蒸留回収し、炭酸ジヘキシルは全く蒸留されなかった。オートクレーブを冷却後、中に残った透明な液を分析した結果、炭酸ジヘキシルを収率0.1%で得られた。

【0048】

【発明の効果】

本発明により、アルコール、金属化合物および二酸化炭素の反応によって生成した炭酸エステルを、高い回収率で反応液から分離して炭酸エステルを製造することができるため、本発明の製造方法は、産業上に大いに有用である。

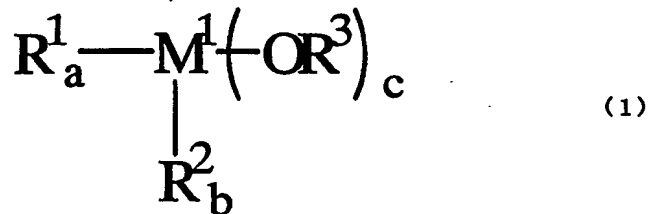
【書類名】 要約書

【要約】

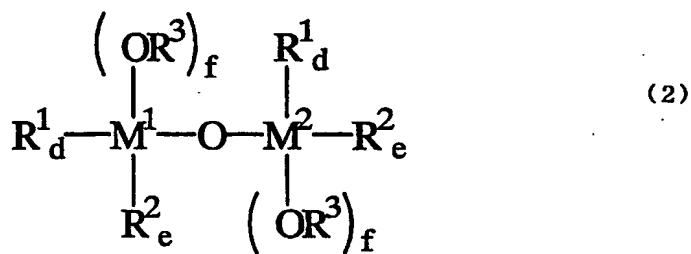
【課題】 アルコール、金属化合物および二酸化炭素の反応によって生成した炭酸エステルを、高い回収率で反応液から分離して炭酸エステルを製造する方法を提供すること。

【解決手段】 化学式（１）および（２）から選ばれる少なくとも１種を含む金属化合物、アルコールおよび二酸化炭素を反応させて炭酸エステルを製造する工程、工程（１）で得られた反応液から金属化合物を除去する工程、および工程（２）で得られた反応液から炭酸エステルを分離する工程を含む炭酸エステルの製造方法。。

【化１】



【化２】



【選択図】 選択図なし。

特願 2002-229385

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

- | | |
|----------|--------------------|
| 1. 変更年月日 | 2001年 1月 4日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| 氏 名 | 旭化成株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2003年 4月22日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| | 住所変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| 氏 名 | 旭化成株式会社 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.